

(11)Publication number : 2000-137116

(43)Date of publication of application : 16.05.2000

(51)Int Cl.

G02B 5/30
G02F 1/1335

(21)Application number : 10-310370

(71)Applicant : TEIJIN LTD

(22)Date of filing : 30.10.1998

(72)Inventor : UCHIYAMA AKIHIKO
KUSHIDA TAKASHI

(54) PHASE DIFFERENCE PLATE AND LIQUID CRYSTAL DISPLAY DEVICE USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a phase difference plate which is smaller in phase difference as a measurement wavelength is shorter with one sheet of film.

SOLUTION: This phase difference plate consists of a high-molecular aligned film which is larger in double refraction Δn at a wavelength of 400 to 700 nm as the wavelength is longer. The high-molecular aligned film is an aligned film of a high-molecular film which is larger in the average refractive index at the wavelength as the wavelength is shorter. Such high-molecular aligned film is adequately a cellulose acetate having an acetylation rate of 2.5 to 2.8.

(10) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-137116

(P2000-137116A)

(43) 公開日 平成12年5月10日 (2000.5.10)

(51) Int. Cl.⁷

識別記号

F I

F-コード* (参考)

G 0 2 B 5/30

G 0 2 B 5/30

2 H 0 4 9

G 0 2 F 1/1285

5 1 0

G 0 2 F 1/1285

5 1 0

2 H 0 9 1

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号

特願平10-310370

(71) 出願人 000000001

帯人株式会社

大蔵省大蔵市中央区南本町1丁目6番7号

(22) 出願日

平成10年10月30日 (1998.10.30)

(72) 発明者 内山 昭彦

東京都目野池地区4丁目3番2号 帯人

株式会社東京研究センター内

(72) 発明者 中田 尚

東京都目野池地区4丁目3番2号 帯人

株式会社東京研究センター内

(74) 代理人 100077283

弁理士 前田 純博

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 位相差板及びそれを用いた液晶表示装置

(57) 【要約】

【課題】 フィルム…材で測定波長が短いほど位相差が小さくなる位相差板を提供する。

【解決手段】 透光400nm〜700nmにおける単層折るに長波長ほど大きい高分子配向フィルムからなる位相差板であって、該高分子配向フィルムは、該波長における平均屈折率が理論値ほど大きい高分子フィルムの配向フィルムであることを特徴とする位相差板。かかる高分子配向フィルムは、a、b、cの3つのアセチル化度を有するセルロースアセテートが好適である。

って屈折率の差が微細性が異なる。アセチルセルロースを最適化しないと、理論的な四分の一の長さのように測定波長が短くても屈折率が小さくなるという位相差板を得ることが出来ないことは知られていなかった。さらに、そのようなアセチルセルロースを最適化した特異的な屈折率の差長分を有するセルロースアセテートフィルムが、偏光板・核の放射型表示装置や、左右どちらかの円偏光を反射する機能を有する反射型偏光板等における四分の一の長さとして等価に機能することは知られていないのが現状であった。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】 前記した理想的な四分の一の長さのようには測定波長が短くても位相差が小さくなるフィルムを得るためには、複屈折率ではフィルムを二枚重ねなくてはならず、フィルム貼り合わせ工程の増加やコスト増、光学設計上の負荷増大等の問題がある。本発明はこのような課題を解決し、フィルム一枚で測定波長が短くても位相差が小さくなる位相差板を実現出来るようにしたものである。

【0011】

【課題を解決するための手段】 上記課題を解決するために、位相差板用の高分子材料を鋭意検討したところ、セルロースアセテート・セルロースポリネオネート・セルロースアセテートプレートのセルロースの有機酸エステル、特にセルロースアセテートのアセチル化度を最適化することにより、測定波長が短くても位相差が小さく、前記した理想的な四分の一の長さ板に好適な材料となることを発見した。

【0012】 また、測定波長が短くても位相差が小さくなる材料としては、平均屈折率が長波長ほど大きいものを用いるが、それが短波長ほど大きいものを用いるかを選択することが出来る。一般に、平均屈折率が可視光において長波長側ほど大きい材料は、可視光及び/または700nm～900nmあたりの近赤外線領域に吸収極大を持たなくてはならない。このような材料は一般にアントラキノ系色素等の色素材料に実質的に限られる。そのような材料を位相差板として用いた場合には例えば着色するといった問題があるため、可視光で透明であることが要求される位相差板材料としては不適であることが判った。すなわち、測定波長が短くても位相差が小さくなる材料としては、位相差とは逆に平均屈折率は測定波長が短くても大きいものであることが実質的には必要であることを発見した。

【0013】 本発明はこのような新しい知見に基づいてなされたものであり、上記課題を解決するためには、具体的には平均屈折率は測定波長400nm～700nm好ましくは400nm～650nmにおいて短波長ほど大きい高分子フィルムを用い、これを製造時に屈折率を調整する。屈折率 n が測定波長領域において長波長ほど大きい高分子配向フィルムからなるものを用い、より

具体的には、該高分子配向フィルムとして、5～20、さらには25%程度を有するセルロース有機酸エステル、特に、2、5～12、3のセルロース化度を有するセルロースアセテートの延伸フィルムを位相差板として用いることが好適である。また、このような位相差板を液晶表示装置等に偏光板一枚型反射型液晶表示装置に用いることにより、画質に優れた表示装置を得ることが出来る。さらに、左右どちらかの円偏光のみ反射する反射型偏光板において、円偏光を直線偏光に変換する素子として使用すれば、広帯域で良好な直線偏光が得られる。

【0014】 すなわち本発明は、長さ400nm～700nmにおける屈折率 n が長波長ほど大きく高分子配向フィルムからなる位相差板であって、該高分子配向フィルムは、該波長における平均屈折率は短波長ほど大きく高分子フィルムの配向フィルムであることを特徴とする位相差板である。

【0015】

【発明の実施の形態】 次に本発明を詳細に説明する。本発明の位相差板は、平均屈折率は測定波長400nm～700nm好ましくは400nm～650nmにおいて短波長ほど大きく高分子フィルムを用い、かつこれを配向させること、該測定波長領域において長波長ほど大きい屈折率 n を示す高分子配向フィルムである。ここでいう高分子配向フィルムとは、高分子分子鎖が特定の方向に整った状態を指しており、この状態はフィルムの位相差 $(\Delta n \cdot d)$ 測定により測定し得るが、ここでいう配向とは、例えば測定波長550nmで $\Delta n \cdot d$ が20nm以上を指す、 $\Delta n \cdot d$ は屈折率 n と膜厚 d の積である。配向は、通常フィルムの延伸によって生ずる。ここで、平均屈折率は、測定波長550nmの $\Delta n \cdot d$ が20nm未満の高分子フィルムを用いて、平均屈折率 n で測定した値（厳密には算術平均値）を用いる。

【0016】 屈折率 n が測定波長400nm～700nmにおいて長波長ほど大きく高分子配向フィルムは、厚厚である高分子フィルムの平均屈折率が屈折率とは逆に短波長側で大きい必要があることは前述した通りである。すなわち、測定波長400nm未満に吸収極大がある材料であることが好ましい。また、このような材料であって、延伸方向が垂直になる高分子配向フィルムでは、 Δn は垂直軸、延伸方向の屈折率 $n_{\text{平行}}$ 、 $n_{\text{垂直}}$ の差 $n_{\text{平行}} - n_{\text{垂直}}$ で表されるが、これらの $n_{\text{平行}}$ 、 $n_{\text{垂直}}$ が平均屈折率と同様に短波長ほどその値が大きくなるものと思われる。

【0017】 屈折率 n は測定波長領域において長波長ほど大きい必要があるが、より具体的には、測定波長450nm、550nm、650nmにおける高分子配向フィルムの位相差をそれぞれ $\Delta n \cdot d$ (450)、 $\Delta n \cdot d$ (550)、 $\Delta n \cdot d$ (650)としたとき、

【0018】

【数1】

$$0.6 \sim \Delta n \cdot d (450) / \Delta n \cdot d (550) < 0.97 \quad (1)$$

かつ

【例 17】

$$1.01 < \Delta n \cdot d (550) / \Delta n \cdot d (550) < 1.35 \quad (2)$$

であることが好ましい。これらの値から求めた場合は、例えば、 $\lambda/4$ 膜として実用する場合においても、 $400 \sim 700 \text{ nm}$ の波長領域をこのフィルムに注入した際、得られる偏光状態はある特定の波長では完全な円偏光が

$$0.5 < \Delta n \cdot d (450) / \Delta n \cdot d (550) < 0.90 \quad (1-1)$$

かつ

【例 18】

$$1.05 < \Delta n \cdot d (550) / \Delta n \cdot d (550) < 1.35 \quad (2-1)$$

である。

【例 19】高分子配向フィルムには、延伸方向が屈折率の大きい遅延軸となる正の屈折率異方性を有するフィルムと、逆に延伸方向が屈折率の小さい遅延軸となる負の屈折率異方性を有するフィルムがあるが、いずれも上記した特性を満足すれば用いることが出来る。両軸方向の屈折率遅延差の絶対値を小数点 4 から 5 位まで正確に測定することは、現状困難であるので推定ではあるが、本発明の位相差板は、屈折率の大きい遅延軸の屈折率遅延長分数が、屈折率の小さい遅延軸の屈折率遅延長分率より小さいと考えられる。ここで言う屈折率遅延長分数が小さいとは、測定波長がほどほど大きい屈折率を有する高分子配向フィルムにおいて、波長による屈折率の変化が小さい状態を言う。

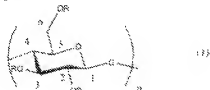
【例 20】平均屈折率は測定波長 $400 \sim 700 \text{ nm}$ において遅延長ほど大きいものであって、かつ屈折率 n は該測定波長領域において波長ほど大きい高分子配向フィルムを有する材料としては、セルロースアセテート、セルロースプロピオネート、セルロースアセテートブレート等のセルロース系の有機エステル、特にセルロースアセテートのアセチル化度を $2.5 \sim 2.8$ としたものは本発明の目的を達成することが出来る。

【例 21】ここでのアセチル化度とは、化学式

(1) のセルロース骨格における 2、3、6 位の炭素についた OH 基をアセチル基で置換した数を示す。セルロース骨格における 2、3、6 位の炭素のどれかにアセチル基が接合している場合、平均的に存在しているとしても良い。さらにアセチル化度の異なるセルロースアセテートをブレンドさせたものでもよい。そのときは平均として上記アセチル化度を満足してよい。

【例 22】

【化 1】



【例 23】

得られるものの、それ以外の波長では大きく円偏光からずれてしまうといった問題が生じる。より好ましくは

【例 24】

【数 6】

$$0.5 < \Delta n \cdot d (450) / \Delta n \cdot d (550) < 0.90 \quad (1-1)$$

【例 25】

【例 26】ここで、R は -H または -COOH である。

【例 27】アセチル化度の測定は、本発明では、T. Sei, K. Ishitani, R. Suzuki, K. Ikematsu, Polymer Journal 11, 1055-1062 (1980) に記載の方法で ^{13}C -NMR スペクトルにより測定した。

【例 28】セルロースアセテートのアセチル化度が 2.5 を超えたものをフィルム化し、一軸延伸すると、一軸延伸方向とは垂直方向が遅延軸となる。すなわち、負の光学異方性を有する位相差板となる。一方アセチル化度が 2.8 以下では延伸方向が遅延軸となる正の光学異方性を有する位相差板となるが、このアセチル化度が小さくなると、測定波長 450 nm , 550 nm の $\Delta n \cdot d$ の比である $\Delta n \cdot d (450) / \Delta n \cdot d (550)$ は大きくなる傾向を示す。

【例 29】上記実験結果から、セルロースアセテートのアセチル基の数によって屈折率の分岐が顕著可能であることが分かったが、本発明の目的を達成するにはそのアセチル化度が 2.4 ~ 2.8、好ましくは 2.5 ~ 2.8、であることにより達成することが出来る。アセチル基は分岐率の大きい $\text{C}=\text{O}$ 二重結合を含んでおり、この $\text{C}=\text{O}$ 結合はセルロース構造に対して垂直に配向するものが多いと思われる。屈折率は、延伸されたフィルムの主軸方向とそれに垂直な方向の分岐率の差と相關するものである。アセチル基の数によってこの分岐率の差が変化し、また、この分岐率の差は波長によって異なることからアセチル基が 2.5 ~ 2.8 のときに特に本発明の目的と一致するものと考えられる。

【例 30】セルロースアセテートの製造方法は、公知の方法であるセルロースを一炭完全に酢化してトリアセチルセルロースとした後、加水分解することにより目的のアセチル化度を得る方法が好ましい。

【例 31】また、セルロースアセテートの純度平均重含率は 120 以上であることが好ましく、さらに好ましくは 130 ~ 500 である。

【例 32】本発明の位相差板を得るためにセルロースアセテートをフィルム化するためには、公知の方法であ

る溶液キャスト法であることが好ましい。有機溶剤としては例えばメチルシロラライド、メチルシロラライド/ベンツノール（重量比10/90）、ジオキソラン等溶剤の混合液を用いることができる。

【0031】得られたフィルムはついで無溶剤により乾向フィルムとすることができ、ここで乾向フィルムは、500nm程度の位相差が20nm以上であることが好ましい。

【0032】延伸方法も公知の延伸方法を使用し得るが、好ましくは縦一軸延伸である。延伸を向上させる目的で、公知の可塑剤であるジメチルアセテート、ジエチルワレレート、ジブチルワレレート等の脂肪酸エステル、トリブチルフォスフェート等のリン酸エステル、脂肪族二価酸エステル、グリセリン誘導体、グリコール誘導体等が用いられる。乾向のフィルム製膜時に用いた有機溶剤をフィルム中に残留させ延伸しても良い。この有機溶剤の量としては乾向比1～20wt%であることが好ましい。

【0033】さらに、フェニルグリチル酸、2-ヒドロキベンゾフェノン、トリフェニルフォスフェート等の紫外線吸収剤を位相差板中に添加しても良い。

【0034】本発明の位相差板は透明であることが好ましく、透過率は90%以上、全光透過率は95%以上であることが好ましい。また、ガラス転移点温度は100℃以上であることが好ましい。

【0035】位相差板の厚さとしては10μmから400μmであることが好ましい。

【0036】上記無分子配向フィルムからなる位相差板は、波長550nmにおける位相差 $\Delta n \cdot d$ （550）が、該波長の四分の一であるとき、 $\lambda/4$ 板として使用することができる。測定波長550nmの四分の一の波長とは137.5nmであるが、好ましくは137.5nm±20nmより好ましくは137.5nm±10nmの範囲である。

【0037】 Δn が0.3～1.3の間であることが好ましい。特に Δn が0.3のとき、位相差板に入射する角度が正入射から変化したときほとんど位相差が変化しない。この三次元配向板は位相差板を屈折率異方性円柱と仮定し、位相差の入射角依存性を測定することにより得られる。

【0038】また、本発明の位相差板は、粘着層、接着層を介して偏光板と貼り合わせて円偏光板としたり、また、位相差板上に前記の材料をコーティングして連続耐久性を向上させたり、耐湿性を改良したりしても良い。

【0039】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0040】（評価法）本明細書中に記載の材料特性値等は以下の評価法によって得られたものである。

例えば、 $\lambda/4$ 板として十秒間を測定する。

【0041】本発明の位相差板のうち、 $\Delta n \cdot d$ が可視光において最も視感度の高い波長550nmの四分の一波長のものを、偏光板一対だけを使用し表面電極を反射電極と兼ねた構成である反射型液晶表示装置に用いることにより、画質に優れた反射型表示装置を得ることが可能である。また、ゲストホスト型の液晶層の解離者に対して表面側にこの位相差板を用いることも可能である。これらの場合の位相差板の役割は、直線偏光を円偏光に、円偏光を直線偏光に可視光領域において変換することであるが、本発明の位相差板はこのような目的を満足させることが可能である。

【0042】また、これらのフィルムを上記液晶表示装置の液晶層を封入するガラス基板の代わりに用いて、基板兼位相差板の役割を果たしても良い。

【0043】また、左右どちらか一方の円偏光のみを反射するクロスニリック液晶等から構成される反射型偏光板の円偏光を直線偏光に変換する素子としても、同様に使用することが出来る。

【0044】本発明の位相差板を四分の一波長板として用い、偏光板に貼り合わせたものは直線偏光を円偏光に変換できる円偏光板となる。これはプラスマディスプレイ等の前面板における反射防止フィルムとして利用した場合、反射光の色付きを低減することが可能である。また、タッチパネル等の反射防止にも利用することが可能である。

【0045】液晶表示装置、反射型偏光板等において用いられる位相差板の要求特性として、位相差板に入射する角度が正入射から斜め入射に変化したとき位相差が変化しないことが要求される場合がある。この場合には、三次元配向率 n_x 、 n_y 、 n_z で表される式（3）

【0046】

$$\text{【数3】} \quad (3)$$

【0047】（1）セルロースアセテートのアセチル化

測定法
Y. Sai, K. Ishitani, P. Suzuki, T. Ikematsu Polymer Journal 17, 1055-1059 (1985)に記載の方法で $^1\text{H-NMR}$ スペクトルから測定した。装置は日本電子（株）製商品名JNM-A500を用いた。スペクトルの例は図2を用いて説明する。2位の糖環炭素は、図2中のセルロースアセテートのグルコース環の1位の炭素シグナル（a+b）のうち2位がアセチル基で置換されたもののシグナル（b）の面積の割合から計した。3位の糖環炭素はグルコース環の4位の炭素のシグナルのうち3位が未置換のものシグナル（c）の面積をd、4、5位の4炭素のシグナル（a+d+e+f+g+h+i+j）の全面積のうちの1の値で割って、1からこの値を引いて計した。5位の糖環

波は4位の炭素のシグナル (k+1) のうち、アセチル基で置換されているもののシグナル (k) の強度の割合から計算した。本実用ではこれら2, 3, 6位の置換炭素の和をセルロースアセテートのアセチル化度とした。

【0047】(金) 位相差 (Δφ・d) の測定

分光エリゾメータである日本分光 (株) 製の商品名『M150』により測定した。

【0048】(3) 平均屈折率分散の測定

透明フィルムを制作し、測定波長590nmでΔn・dを10nm以下の状態としてアップベシ計に対して測定した。アップベシ計は(株)アムコ製の商品名『アップベシ計2-1』を、分光光測装置としては同じく(株)アーク社の商品名『MM-701』を用いた。

【0049】(4) Nzの測定

光透過分光エリゾメータである日本分光 (株) 製の商品名『M150』を用い、サンプルの位相差と対角偏光率を測定することにより、三次元屈折率を求めた。その際、サンプルの層析装置の位相に対しては層析装置の傾角を仮定し以下の式より求めた。なお、以下の式における平均屈折率は上記(3)の測定で得られる平均屈折率を適用した。膜厚dはアンリツ (株) 製の電子マイクロメータを用いた。三次元屈折率から位相補償角φを算出する。

【0050】

【数9】 $Nz = (n_{xx} - n_z) / (n_{xx} - n_y)$

を算出した。

【0051】A. 回転軸が垂直軸の場合

【0052】

【数10】 $\Delta n = n_{xz} / \{ (n_{xz} - n_z) \sin 2\theta / n_2 + n_{zz} \cos 2\theta \}$

B. 回転軸が水平軸の場合

【0053】

【数11】 $\Delta n = n_{yz} - n_{xz} / \{ (n_{yz} - n_z) \sin 2\theta / n_2 + n_{zz} \cos 2\theta \}$

Δn・d (B) = Δn・d / { 1 - sin 2θ / n₂ } 0.5

平均屈折率 n = (n_{xx} + n_{yy} + n_z) / 3

θ: 傾角 (θ=0°で正面入射)

d: 膜厚 (nm)

【0054】(5) 全光透過率及びガラスの測定

日本工業規格JIS K7105『プラスチックの光学特性試験方法』に準じ、分光透過率測定装置により測定した。評価結果としては『日本電気工業 (株) 製の色差・濃度測定器 (商品名『COM-300A』) を用いた。

【0055】(実施例1) 親水結晶工業 (株) より入手した極薄粘厚 (n) = 1.35の アセチル化度、φ 17°のセルロースアセテート100重量部を塩化メチレンから重量部に溶解させた。これに95%酢酸水溶液100%の重量部を加え、温度により塩化メチレンを除去しながら、70度で10%の分率、酢酸と水による三

酢酸セルロースの加水分解を実施した。反応物を大過剰の水により沈降、洗浄し、乾燥することにより、アセチル化度、φ 17°のセルロースアセテートを得た。このポリマー100重量部及び可塑剤であるフタル酸ジブチルを重量部を塩化メチレン/メタノール (重量比9/1) 混合溶媒700重量部に溶解させた。この溶液から溶媒キャスト法によりフィルムを製作しさらに、このフィルムを温度170度、1.5倍に一軸延伸した。表1に光学特性測定結果をまとめる。また、そのフィルムの位相差Δn・d及び平均屈折率の測定結果を図1に記す。このフィルムは、測定波長が測定波長と位相差が小さいが、逆に平均屈折率は長波長側と小さくなることを確認した。

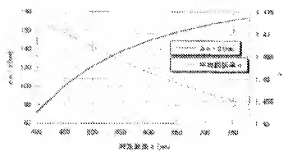
【0056】(実施例2) 加水分解条件を70度でφ 0%分とすること以外は実施例1と同様にして、アセチル化度、φ 34°のセルロースアセテートを得た。このポリマー100重量部を塩化メチレン/メタノール (重量比9/1) 混合溶媒700重量部に溶解させた。この溶液から溶媒キャスト法によりフィルムを製作しさらに、このフィルムを温度170度、1.5倍に一軸延伸した。表1に光学特性測定結果をまとめる。このフィルムは、測定波長が測定波長と位相差が小さいが、逆に平均屈折率は長波長側と小さくなることを確認した。

【0057】(実施例3) 加水分解条件を70度でφ 0%分とすること以外は実施例1と同様にして、アセチル化度、φ 72°のセルロースアセテートを得た。このポリマー100重量部及び可塑剤であるフタル酸ジブチルを重量部を塩化メチレン/メタノール (重量比9/1) 混合溶媒700重量部に溶解させた。この溶液から溶媒キャスト法によりフィルムを製作しさらに、このフィルムを温度170度、1.3倍に一軸延伸した。表1に光学特性測定結果をまとめる。このフィルムは、測定波長が測定波長と位相差が小さいが、逆に平均屈折率は長波長側と小さくなることを確認した。

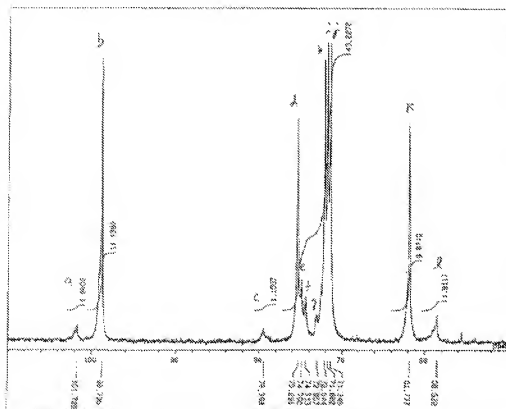
【0058】(実施例4) 加水分解条件を70度でφ 0%分とすること以外は実施例1と同様にして、アセチル化度、φ 48°のセルロースアセテートを得た。このポリマー100重量部及び可塑剤であるフタル酸ジブチルを重量部を塩化メチレン/メタノール (重量比9/1) 混合溶媒700重量部に溶解させた。この溶液から溶媒キャスト法によりフィルムを製作しさらに、このフィルムを温度170度、1.5倍に一軸延伸した。表1に光学特性測定結果をまとめる。

【0059】表1からφ、φ<Δn・d (450) / Δn・d (550) <φ、φかつ、0.5<Δn・d (550) / Δn・d (550) <1.35を満足することが出来ないことが判った。さらに、このフィルムを実施例4で用いた液晶表示装置の位相基板として用いたが、電圧オン時の電圧表示の色味が実例4よりやや汚った。【0060】(比較例1) 実施例1の アセチル化度、φ

LOG 1 X



【圖2】



フロントページの続き

Ｆターム(参考) ２Ｈ04９ ＢA02 Ｂ609 ＢA09 ＢA25 ＢB43
B6C3 B6C9 B722
G09B1 F06U6 F09B2 F011X FA11Z
F614Z F802 F607 FD15
J061 H001 KA02